

ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 544.636

В.Ю. Ізотов

ОПТИМІЗАЦІЯ СТРУКТУРИ АКТИВОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СУПЕР-КОНДЕНСАТОРІВ

Вступ

Створення і практичне використання нагромаджувачів енергії на базі суперконденсаторів останнім часом викликає підвищений інтерес. Такі нагромаджувачі мають питому потужність в одиницях кіловат на кілограм і питому енергоємність в кілька ват-годин на кілограм. Нагромаджувачі на базі суперконденсаторів можуть працювати в широкому інтервалі температур і в них не може бути короткого замикання. Вони не потребують обслуговування в процесі експлуатації і здатні діяти автономно протягом декількох років, витримувати практично нескінченну кількість циклів заряд/розряд (понад 10^6) і при цьому практично не міняти своїх параметрів. Їх ККД наближається до 95 %. З огляду на такі властивості перспективи, які відкриваються при використанні суперконденсаторів разом з іншими джерелами енергії, уявляються досить привабливими.

Сказане вище пояснює той інтерес, який проявляється до досліджень електрохімічних процесів, що протікають у суперконденсаторах під час їх експлуатації. Ціль цих досліджень — подальше збільшення їх питомих енергетичних характеристик. У зв'язку з цим особлива увага приділяється вивченню активованих вугільних матеріалів (див., наприклад, [1–3]) як основних матеріалів, які використовуються при виготовленні поляризаційної складової електродів для суперконденсаторів. У зв'язку з високою питомою поверхнею ці матеріали є основою, що дає можливість нагромаджувати, а потім віддавати значну енергію.

Загальні вимоги, що ставляться до активованих вугільних матеріалів, викладені в праці Б. Конвея [1]. Однак ці вимоги тільки вказують напрямки пошуків ідеальних матеріалів для суперконденсаторів, а не відповідають на запитання: яка повинна бути структура цих матеріалів. Незважаючи на значні успіхи, досягнуті в цій сфері, залишається відкритим також питання: як співвідносяться експериментально вимірювані величини ємності і внутрішнього

опору із структурними особливостями активованого вугільного матеріалу. Першочерговим завданням цих досліджень слід вважати вивчення впливу структури активованих вугільних матеріалів на параметри суперконденсатора, щоб надалі розробляти та вдосконалювати технології одержання таких матеріалів.

Постановка задачі

Мета статті — на підставі модельних зображень роботи суперконденсатора та експериментальних даних стосовно структури активованих вугільних матеріалів виробити рекомендації з підбору вугільних матеріалів, які зможуть забезпечити максимальні питомі енергетичні характеристики суперконденсатора.

Модель суперконденсатора

При розробці теоретичної моделі необхідно прагнути до того, щоб за допомогою мінімального числа параметрів максимально точно описати електрохімічні процеси, що протікають у суперконденсаторах. Розв'язанню цієї задачі приділяється багато уваги. Аналіз моделей, що найчастіше зустрічаються при обговоренні експериментальних результатів, можна знайти, наприклад, у працях [1, 4–6]. Однак, як було показано в [7], на основі цих моделей не може однозначно трактуватися весь наявний експериментальний матеріал. Тому в даній статті при описі роботи суперконденсатора буде використовуватися модель, яка враховує процеси внутрішньої релаксації [7]. Це дасть можливість враховувати зміну внутрішніх характеристик суперконденсатора, таких, як внутрішній опір і ємність, під час його роботи.

Як і в [7], моделювання пористого електрода здійснюється за допомогою еквівалентної електричної схеми. Порам певного діаметра ставлять у відповідність RC -ланцюжок. Кожний RC -ланцюжок характеризується своєю сталою часу ($\tau = RC$). Як було показано в праці [8], пори з близькими значеннями сталої часу при роботі суперконденсатора проявляють себе однаково. Для моделювання роботи суперконденсатора буде досить скористатися електричним ланцюгом, що складається з двох паралельно з'єднаних RC -ланцюжків [7]. Розмір пор, яким відповідає один RC -ланцюжок, змінюється від 1 до 4 нм, а до другого відносяться всі пори, розмір яких більше 4 нм.

У запропонованій моделі суперконденсатор описується за допомогою чотирьох параметрів R_0 , C_0 , R_m і C_m . Для перевірки того, наскільки точно описує дана модель роботу суперконденсатора, визначимо зазначені вище параметри за допомогою експериментальних даних, отриманих з використанням різних експериментальних підходів. Нижче в таблиці наведено теоретичні співвідношення, що зв'язують параметри моделі з величинами, які вимірюються експериментально. У першій графі таблиці наведено методики постановки експерименту, у другій – співвідношення між експериментально вимірюваними залежностями й параметрами пропонованої моделі, у третій – значення модельних параметрів для макетів суперконденсаторів ємністю 100 Ф. Макети відрізнялися між собою лише матеріалом, з якого виготовлялися поляризаційні складові електродів для макетів суперконденсаторів. Поляризаційна частина електродів в одному макеті виготовлялася з активованої вугільної тканини марки АУВМ, а в другому – з активованої вугільної тканини марки “Бусофіт”. Як сепаратор у макетах використовувався сепаратор “Celgard-2400”, а як електроліт в обох випадках – одномолярний розчин тетрафторобората тетраетиламмонію в ацетонітрилі. Вимірювання проводилися при температурі + 25 °С.

Як видно з таблиці, параметри моделі, розраховані при обробці експериментальних да-

них, які були отримані різними методиками, добре узгоджуються між собою. Це свідчить про те, що дана модель досить точно описує електрохімічні процеси, які протікають у суперконденсаторах, і в подальшому може бути використана при розрахунках питомих енергетичних параметрів. Однак поки що на підставі наведених вище даних важко зробити висновок, який із розглянутих активованих вугільних матеріалів забезпечить суперконденсатору вищі питомі енергетичні характеристики.

Модельні розрахунки і порівняння їх з експериментальними даними

Використовуючи дану модель, з'ясуємо, який із наведених вище активованих вугільних матеріалів забезпечить більш високі питомі характеристики суперконденсаторам. Для цього розглянемо одну з основних практичних задач, для розв'язання якої використовуються суперконденсатори. Основна така практична задача полягає в передачі запасеної енергії на зовнішнє навантаження з максимально можливою потужністю. Тому при порівнянні суперконденсаторів різних конструкцій або тих, що мають як енергонагромаджуючі складові різні електрохімічні системи, прийнято вважати, що ця властивість є визначальною. Експериментально ця задача розв'язується за допомогою розряду суперконденсаторів на змінне зовнішнє наванта-

Таблиця. Співвідношення між параметрами моделі та експериментально вимірюваними величинами для різних методик вимірювання

Методика вимірювання	Вимірювані співвідношення	Модельні параметри			
		R_0 , мОм	C_0 , Ф	R_m , мОм	C_m , Ф
Хроноамперометрія ($U_0 = \text{const}$)	$I(t) = U_0 \left[\frac{e^{-\frac{t}{R_0 C_0}}}{R_0} + \frac{e^{-\frac{t}{R_m C_m}}}{R_m} \right]$	АУВМ			
		120	5,5	58	94,5
		“Бусофіт”			
		130	3,7	31	96,3
Хроновольтаметрія ($I_0 = \text{const}$)	$U(t) = I_0 \left[\frac{R_0 R_m}{R_0 + R_m} e^{-\frac{t}{\theta}} + \frac{R_0 C_0^2 + R_m C_m^2}{(C_0 + C_m)^2} (1 - e^{-\frac{t}{\theta}}) + \frac{t}{C_0 + C_m} \right]$ $\theta = \frac{(R_0 + R_m) C_0 C_m}{C_0 + C_m}$	АУВМ			
		110	4,7	52	96,3
		“Бусофіт”			
		126	2,6	29	98,4
Імпедансна спектроскопія	$\text{Re } Z = \frac{\omega^2 C_0^2 C_m^2 R_0 R_m (R_0 + R_m) + R_0 C_0^2 + R_m C_m^2}{\omega^2 C_0^2 C_m^2 (R_0 + R_m)^2 + (C_0 + C_m)^2}$ $\text{Im } Z = -\frac{1}{\omega C_0 C_m} \frac{(\omega^2 C_0^2 C_m^2 (R_0 C_0^2 + R_m C_m^2) + C_0 + C_m)}{(\omega^2 C_0^2 C_m^2 (R_0 + R_m)^2 + (C_0 + C_m)^2)}$	АУВМ			
		97	5	44	95
		“Бусофіт”			
		117	2,8	27	97,2

ження, яке вибирається таким, що суперконденсатор розряджається на нього з постійною потужністю. Тривалість розряду визначається часом, за який суперконденсатор віддасть у зовнішній ланцюг половину нагромадженого заряду, що відповідає розряду суперконденсатора на 75 % від повної запасеної енергії.

Теоретично задача розв'язувалась для найпростішої моделі суперконденсатора у вигляді одного RC -ланцюжка [9]. Як було показано в [7], така спрощена модель на відміну від даної моделі не може пояснити всі експериментальні результати. Тому розв'язання такої задачі для запропонованої моделі є досить актуальним.

Використовуючи модель суперконденсатора у вигляді двох паралельно з'єднаних RC -ланцюжків, процес розряду суперконденсатора на зовнішнє навантаження описуємо такою системою рівнянь:

$$\frac{Q_0 - q_0(t)}{C_0} - I_0(t)R_0 = I(t)R_n(t), \quad (1)$$

$$\frac{Q_m - q_m(t)}{C_m} - I_m(t)R_m = I(t)R_n(t), \quad (2)$$

$$I_0(t) + I_m(t) = I(t), \quad (3)$$

де $Q_{0(m)}$ – заряд на відповідну складову ($C_{0(m)}$) суперконденсатора в початковий момент часу; $q_{0(m)}(t)$ – заряд, на який зменшився заряд відповідної складової суперконденсатора при його розряді на зовнішнє навантаження за час t . Опір зовнішнього навантаження ($R_n(t)$) залежить від струму ($I(t)$), що протікає через нього. Функціональна залежність $R_n(t)$ описується рівнянням

$$P = I^2(t)R_n(t), \quad (4)$$

де P – постійна потужність, що виділяється на зовнішньому навантаженні в процесі розряду суперконденсатора. Розряд суперконденсатора триває доти, поки заряд, нагромаджений у суперконденсаторі, не зменшиться у два рази. За своїм фізичним змістом ємність C_m відповідає ємності мезо- й мікропор, а C_0 – ємності макропор і транспортних каналів. Відношення C_0 до C_m набагато менше одиниці. Тому при проведенні асимптотичних розрахунків за малий параметр зручно брати відношення $C_0/C_m \ll 1$. Нехтуючи лінійними членами по C_0/C_m і з

огляду на те, що $I_m(t) = \frac{dq_m(t)}{dt}$, одержуємо рівняння, яке описує розряд суперконденсатора на зовнішнє навантаження і має вигляд

$$\frac{(Q_m - q_m(t))}{C_m} \frac{dq_m(t)}{dt} - P - \left(\frac{dq_m(t)}{dt} \right)^2 R_m = 0. \quad (5)$$

Розв'язуючи рівняння (5), знаходимо

$$\frac{dq_m(t)}{dt} = \frac{1}{2\tau} [Q_m - q_m(t) - \sqrt{(Q_m - q_m(t))^2 - 4\tau C_m P}], \quad (6)$$

$$\tau = R_m C_m.$$

З рівняння (6) знаходимо час (t^*), за який суперконденсатор розряджається на величину заряду $q_{dis} = Q/2$. Використовуючи зв'язок між зарядом, нагромадженим суперконденсатором, його ємністю і різницею потенціалів на його клеммах, одержуємо

$$t^* = \frac{\tau}{\psi P} \left[\psi P \ln \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \psi P}}{\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \psi P}} \right) + \sqrt{1 - \psi P} + \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} - \psi P} \right], \quad \psi = \frac{4C_m}{U^2}, \quad (7)$$

де U – різниця потенціалів на клеммах суперконденсатора в початковий момент часу.

Енергія, що виділяється на зовнішньому навантаженні при розряді з постійною потужністю, обчислюється за формулою $E = Pt^*$. Відзначимо, що звичайно при побудові експериментальної залежності енергія вимірюється не в джоулях, а у ват-годинах. Тому при проведенні розрахунків енергію зручно перевести у ват-години. Далі, переходячи до питомих значень енергії ($\xi = E/V$) і потужності ($p = P/V$), одержуємо остаточний вираз

$$\xi = \frac{\tau}{14400\psi} \left[p\psi \ln \left(\frac{1 - \sqrt{1 - p\psi}}{\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - p\psi}} \right) + \sqrt{1 - p\psi} + \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4} - p\psi} \right], \quad \psi = \psi V, \quad (8)$$

де V – об'єм суперконденсатора.

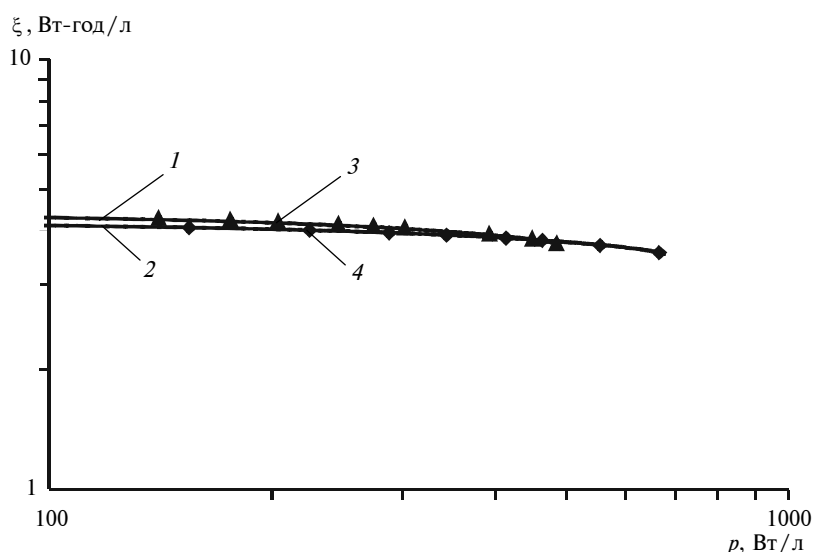


Рис. 1. Залежність питомої енергії від питомої потужності для макетів суперконденсаторів на базі тканини АУВМ (1) і тканини "Бусофіт" (2); безперервні лінії – результати теоретичних розрахунків; експериментальні дані: трикутники (3), які відповідають макету на тканині АУВМ, а ромби (4) – макету на тканині "Бусофіт"

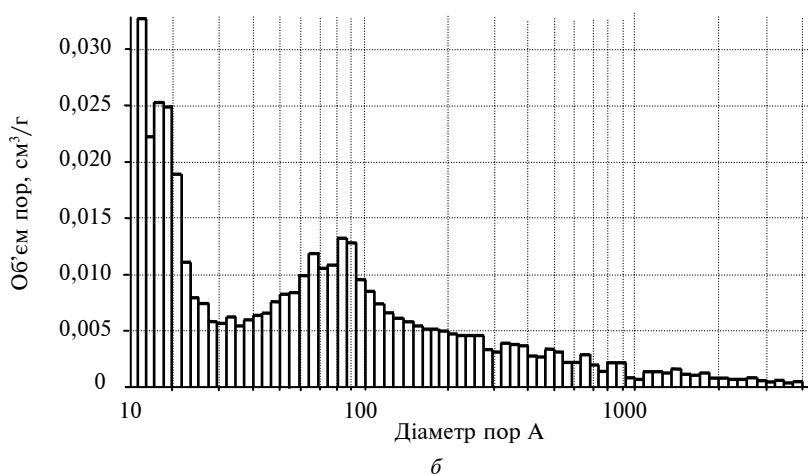
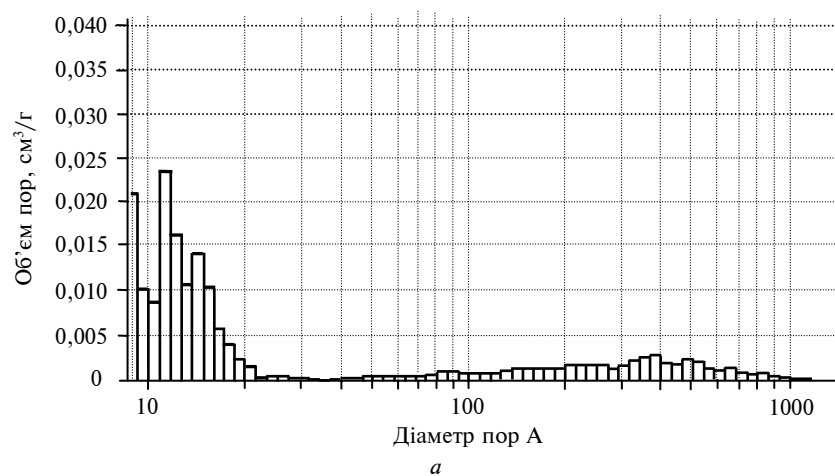


Рис. 2. Розподіл пор за розмірами для тканини "Бусофіт" (а) і АУВМ (б)

На рис. 1 наведено графіки для двох макетів суперконденсаторів. При проведенні розрахунків враховувався тільки об'єм, що займає електрохімічна система суперконденсатора. Об'єм корпуса в розрахунок не брався. Як сепаратор у макетах використовувався сепаратор "Celgard-2400" товщиною 20 мкм. Товщина алюмінієвого колектора струму становила 20 мкм. Об'єм макета суперконденсатора на базі АУВМ дорівнював 18 мл, а макета суперконденсатора на базі тканини "Бусофіт" – 20 мл. Як видно з рисунка, теоретичні розрахунки добре збігаються з експериментальними результатами, що свідчить на користь модельних допущень.

З графіка на рис. 1 випливає, що активована вуглецева тканина марки "Бусофіт" забезпечує суперконденсаторам вищі параметри порівняно з тканиною АУВМ. Для відповіді на питання, чому це відбувається, розглянемо розподіл пор за розмірами для цих тканин. На рис. 2, а і б наведено розподіл пор за розмірами для обох цих матеріалів. Порівнюючи рис. 2, а і рис. 2, б, можна зробити висновок, що в тканині марки "Бусофіт" ширина пор коливається переважно в інтервалі 1–2 нм і розподіл пор за розмірами має менш розмитий характер, ніж у тканині АУВМ. Широкий спектр розподілу пор за розмірами в тканині АУВМ, з одного боку, забезпечує високу ємність ($\sim 20 \text{ Ф/г}$), а з іншого боку, ця ємність носить більш розмитий характер. Це впливає з того, що відношення C_0/C_m для тканини АУВМ більше, ніж C_0/C_m для тканини марки "Бусофіт". І ця обставина приводить до того, що питомі енер-

гетичні параметри суперконденсатора, виготовленого на базі тканини АУВМ, поступаються питомим параметрам суперконденсатора, що був виготовлений на базі тканини з більш вузьким розподілом пор за розмірами.

Висновки

Спираючись на викладений вище матеріал, можна зробити висновок, що запропонована в статті теоретична модель досить точно описує роботу суперконденсатора. Отримана в рамках цієї моделі аналітична залежність досить точно відбиває зв'язок між параметрами моделі і питомих енергетичних характеристик суперконденсатора. Даний модельний підхід дає можливість визначити, який з активованих вугільних матеріалів буде більш перспективний у суперконденсаторах.

Відповідність між модельними параметрами електрохімічної системи пористий вугільний електрод–органічний електроліт і структурою активованого вугільного матеріалу показує, яким вимогам має відповідати структура

матеріалу, щоб забезпечити високі енергетичні характеристики суперконденсатора. Перша вимога, що ставиться до активованих вуглецевих матеріалів, – це вузький розподіл пор за розмірами. Розкид по ширині пор у матеріалі не повинна відрізнятися більш ніж на 2 нм. Друга вимога – пори повинні бути доступні для іонів електроліту. Тому для традиційних органічних електролітів, в яких як розчинник використовується ацетонітрил, γ -бутиролактон або пропіленкарбонат, розмір пор має бути не менше 1 нм. Третя вимога – для забезпечення максимальної питомої ємності питома поверхня пор, доступна для електроліту, повинна бути максимальною. Цій вимозі відповідають матеріали, в яких ширина пор лежить у межах від 1 до 4 нм, а максимум розподілу пор за розмірами повинен припадати на 2–3 нм.

На сьогодні матеріал, що повною мірою відповідає зазначеним вище вимогам, ще не створений. Тому вказані вище рекомендації слід розглядати як орієнтир для науковців, що працюють над розробкою нових активованих матеріалів для суперконденсаторів.

В.Ю. Изотов

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Исследовано влияние структуры пористых углеродистых материалов на параметры суперконденсаторов. В рамках теоретической модели установлена связь между параметрами электрохимической системы и структурой пористого материала. Определена оптимальная структура пористого материала для суперконденсаторов.

V.Yu. Izotov

OPTIMIZATION OF STRUCTURE OF THE ACTIVATED CARBON MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS

The study addresses the influence of the structure of porous carbon materials on the supercapacitors parameters. With in the theoretical model, the connection between parameters of electrochemical system and the structure of a porous material is established. In addition, the optimum structure of the porous material for supercapacitors is determined.

1. Conway B. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. Kluwer Academic / Plenum, New York. – 1999.
2. Gamby J., Taberna P.I., Simon P. et al. Studies and characterizations of activated carbons used for carbon supercapacitors // J. of Power Sources. – 2001. – 101. – P. 109–116.
3. Lust E., Nurk G., Arulepp M. et al. Electrochemical properties of nanoporous carbon electrodes // Condensed Matter Physics. – 2002. – 5, N 2(30). – P. 307–327.
4. Kurzweil P., Frenzel B., Gallay R. Capacitance characterization methods and ageing behaviour of supercapacitors // Proc. 15th International Seminar On Double Layer Capacitors, Deerfield Beach, FL., U.S.A., December 5–7, 2005. – P. 14–25.
5. De Levie R. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering / P. Delahay (Ed.). – Wiley, New York, 1967. – 6. – P. 329–397.
6. Zubietta L., Bonert R. Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications // IEEE-IAS 98. – 1998. – P. 1149–1154.

7. *Изотов В.Ю., Громадський Д.Г., Малетін Ю.А.* Моделювання та розрахунків робочих параметрів суперконденсатора // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2008. – № 6. – С. 114–118.
8. *Maletin Y.A., Strizhakova N.G., Izotov V.Y. et al.* Novel type of storage cells based in electrochemical double-layer capacitors // New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries. – 1996. – P. 363–372.
9. *Maletin Y., Novak P., Shembel E., Izotov V. et al.* Matching the Nanoporous Carbon Electrodes and Organic Electrolytes in Double Layer Capacitors // Appl. Phys. A: Material Science and Processing. – 2006. – **82**, N 4. – P. 653–657.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
19 травня 2009 року